

アクリロニトリルの重合動力学的解析

—— アゾビスイソブチロニトリルを開始剤とした場合 ——

杉 山 一 男*

Dynamic Analysis for the Polymerization of Acrylonitrile — Case of Azobisisobutyronitrile as an initiator —

Kazuo SUGIYAMA

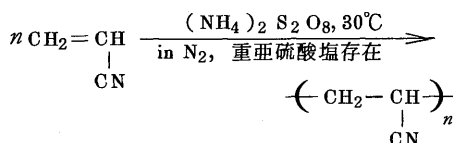
In order to clarify the abnormal reaction order of monomer concentration in the polymerization of acrylonitrile (AN), the homogeneous polymerization of AN initiated by AIBN was carried out in various polar aprotic solvents, such as dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMA), dimethylsulfoxide (DMSO), and acetic anhydride (AA). The rate of polymerization (R_p) was found to be proportional to the 0.5 – 0.58 power of the concentration of AIBN and to the 1.12 – 1.36 power of the concentration of AN. The chain-transfer constants to the initiator, monomer, and solvents were also determined. In addition, the rate of initiation (R_i) and the ratios of the rate constants, $k^2_p/2k_t$, were estimated for the polymerization of AN. On the basis of the results, the chain-transfer to the solvents play an important role in the polymerization of AN.

1 緒 言

アクリロニトリルは極性の強いニトリル基を有するビニルモノマーである。ポリアクリロニトリルは著しい繊維形成能を発現するため、衣料、作業服、帆布、テントなどに繁用されている。また、ブタジェンやスチレンとの共重合体は耐油性ゴムや耐衝撃性材料として重要である¹⁾。工業的にポリアクリロニトリルは水中でレドックス開始剤系を用いてスラリー状重合により得る²⁾。

しかし、ポリアクリロニトリルは僅かに、極性の高い数種の溶媒にしか溶解しないので、高分子生成反応の基礎的研究は困難である。アクリロニトリルの均一ラジカル重合は α, α' -アゾビスイソブチロニトリル^{3,4)}、過酸化ベンゾイル^{5,6,7)}、過酸化ラウロイル⁸⁾を開始剤として、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、炭酸エチレン等の溶媒中で行なわれ、動力学的な検討がなされている。また過硫酸塩^{9,10)}を用いた例もある。

一般に、アクリロニトリルの全重合速度はモノマー濃度に関して1次より大となり、通常のラジカル重合理論には適用されない。この理由としては、主として開始剤ラジカルによる停止¹¹⁾や溶媒への連鎖移動^{12,13,14)}が考えられている。本報ではアゾ系開始剤によるアクリロニトリルを2, 3の極性非プロトン溶媒中で行ない、モノマー次数の異常性について動力学的見地より詳細な検討を加えた。



昭和53年7月31日受理

*工学部工業化学科

2 実 験

2.1 試 薬

アクリロニトリルは常法¹⁵⁾にしたがって精製し、使用直前に窒素気流中、減圧蒸留した。

重合溶媒に用いたジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、ジメチルスルホキシド (DMSO)、および無水酢酸 (AA) は常法¹⁶⁾にしたがって精製し、ガスクロマトグラフで純度を確認した。

α 、 α' -アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) はメタノールから再結晶して融点 $102.5 \sim 103^\circ\text{C}$ のものを用いた。またジフェニルピクリルヒドラジル (DPPH) は市販品をそのまま用いた。

2.2 重合方法

ガラス管に所定濃度のアクリロニトリル、AIBN を仕込み、ドライアイス/メタノール浴で凍結させ、窒素置換をくり返したのち、減圧下、溶封する。封管は $60 \pm 0.02^\circ\text{C}$ で振とう下、所定時間重合させる。一定時間ののち、封管内容物を多量のメタノール中に投中しポリマーを析出させる。全重合速度 R_p はえられたポリマーの乾燥重量から求めた。

2.3 重合度の測定

ポリアクリロニトリルの重合度 (P_n) は所定量のポリマーの DMF 溶液を Ubbelohde 型粘度計を用いて希釈法で極限粘度 $[\eta]$ を求め、Houtz の式¹⁷⁾にしたがって P_n を求めた。

$$[\eta] = 1.75 \times 10^{-3} M_n^{0.66}$$

3 結果と考察

3.1 重合速度におよぼすアクリロニトリルの初濃度の影響

まず、AIBN を開始剤とするアクリロニトリルの均一ラジカル重合におよぼす仕込みアクリロニトリル濃度の影響をみるために、AIBN を 0.01 mol/l と一定にして、アクリロニトリル濃度を $0.76 \sim 4.56 \text{ mol/l}$ の範囲で変化させ、 60°C で、DMF、DMA、および DMSO を溶媒として重合を行なったときの時間-変化率曲線を Figs. 1, 2, 3 に示す。また、溶媒への連鎖移動を考慮するため、DMF を 7 ml と一定にして、モノマーおよび不活性溶媒としてベンゼンで全量を 10 ml とし

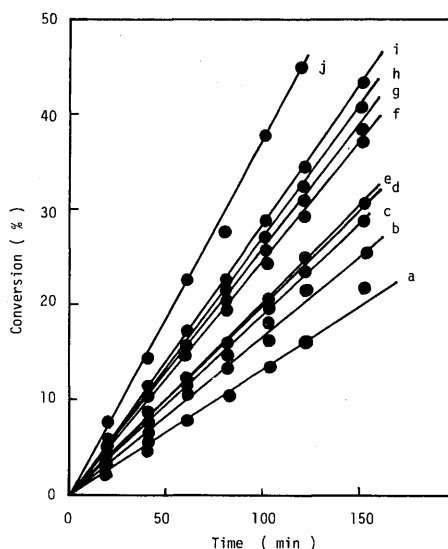


Fig.1 Time conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMF at 60°C . $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$. $[\text{AN}]$; a, b, c, d, e, f, g, h, i, and j are 0.76, 1.52, 2.28, 3.04, 3.80, 4.56, 5.32, 6.08, and 7.60 mol/l , respectively.

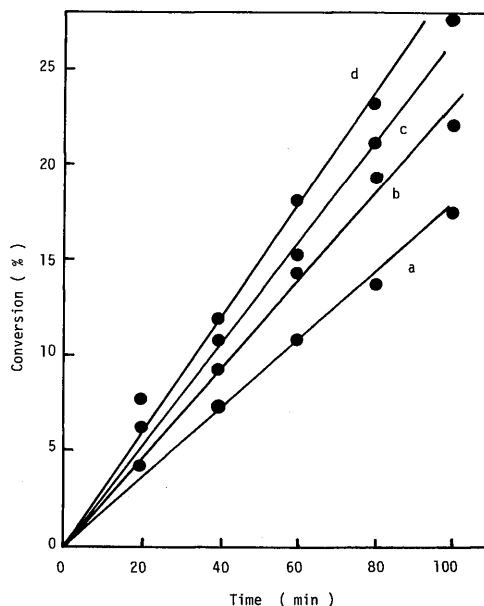


Fig.2 Time conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMA at 60°C . $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$. $[\text{AN}]$; a, b, c, and d are 0.76, 1.52, 3.04, and 4.56 mol/l , respectively.

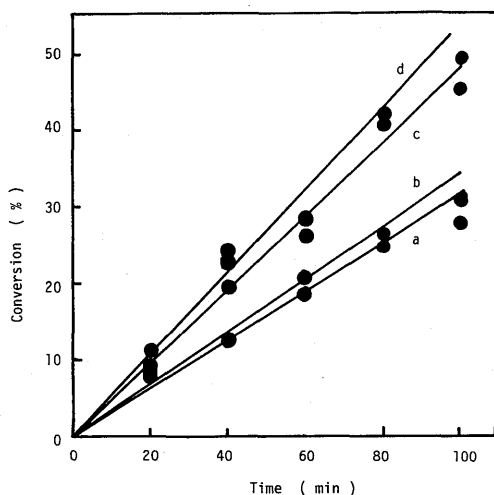


Fig. 3 Time-conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMSO at 60°C. $[AIBN] = 0.01 \text{ mol/l}$. $[AN]$; a, b, c, and d are 0.76, 1.52, 3.04, and 4.56 mol/l, respectively.

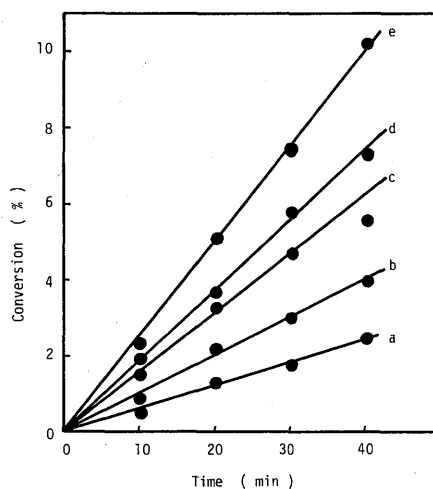


Fig. 4 Time-conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMF/benzene system at 60°C. $[AIBN] = 0.01 \text{ mol/l}$. $[AN]$; a, b, c, d, and e are 1.52, 2.28, 3.04, 3.80, and 4.56 mol/l, respectively.

て重合をおこなった結果を Fig. 4 に示す。

これら Figs. 1~4 における時間-変化率曲線のそれぞれの勾配から求めた全重合速度 R_p と重合時間 30 min で得られたポリアクリロニトリルの重合度を, Table 1 にまとめる。

Table 1 から仕込みアクリロニトリル濃度と R_p の両対数を Fig. 5 にプロットした。

それぞれの直線の勾配が DMF, DMA, DMSO, および DMF/ベンゼン系について, それぞれ 1.36 ± 0.07 , 1.36 ± 0.03 , 1.28 および 1.25 であったことから R_p は極性非プロトン溶媒中で仕込みアクリロニトリル濃度の 1 乗からはずれていることがわかる。 R_p がモノマー濃度の 1 乗から大きくなる理由は i) モノマーと開始系の錯体形成, ii) カゴ効果 iii) 粘度の影響 iv) 開始剤による停止または v) 溶媒への連鎖移動が考えられる。過酸化ベンゾイルを開始剤とする DMSO 中でのアクリロニトリルの重合の場合は, 過酸化ベンゾイルと DMSO との非ラジカル求核反応および酸化還元反応⁷⁾が主因となっているが, AIBN を開始剤とした場合は, 溶媒への連鎖移動が最も重要な因子であろう。すなわち, AIBN は溶媒によって分解速度は変化しないことが知られているので, R_p は溶媒への連鎖移動お

a; DMF / Benzene = 7 ml / 2 ml
b; DMF / Benzene = 7 1.5
c; DMF / Benzene = 7 1.0
d; DMF / Benzene = 7 0.5
e; DMF / Benzene = 7 0.0

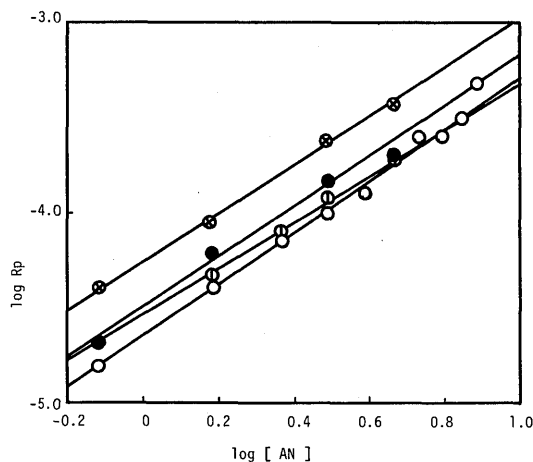


Fig. 5 Relationship between $\log R_p$ and $\log [AN]$ for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in various solvents at 60°C.

○; DMF, ●; DMA, △; DMSO,
⊗; DMF / Benzene system

Table 1 Kinetics data for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN* in various solvents.

Solvent	[AN] (mol/l)	$R_p \times 10^4$ (mol/l · sec)	P_n^{**}
DMF	0.76	0.157	1350
	1.52	0.398	1980
	2.28	0.712	4290
	3.04	0.969	—
	3.80	1.260	7840
	4.56	1.870	9790
	5.32	2.540	—
	6.08	2.550	—
	6.84	3.080	—
	7.60	4.770	—
DMA	0.76	0.204	—
	1.52	0.598	—
	3.04	1.450	—
	4.56	2.000	—
DMSO	0.76	0.393	—
	1.52	0.881	—
	3.04	2.340	—
	4.56	3.680	—
DMF :7ml, B***: 2.0ml	1.52	0.466	2570
	1.5	0.772	3540
	1.0	1.200	6010
	0.5	1.320	14280
	0	1.900	10590
	4.56	1.900	10590

* [AIBN] = 0.01 mol/l ** Polymerization for 30 min. *** B represents benzene.

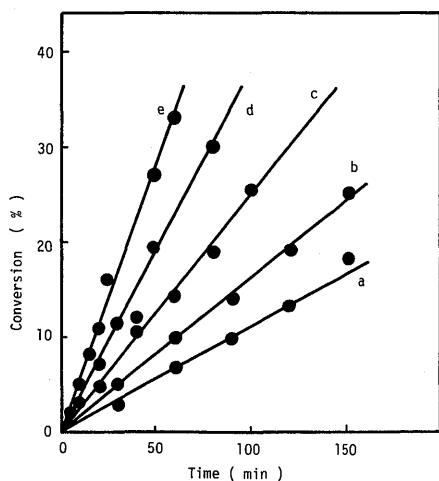


Fig.6 Time-conversion curves for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in DMF at 60°C, [AN] = 4.56 mol/l. [AIBN]; a, b, c, d, and e are 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, and 0.04 mol/l, respectively.

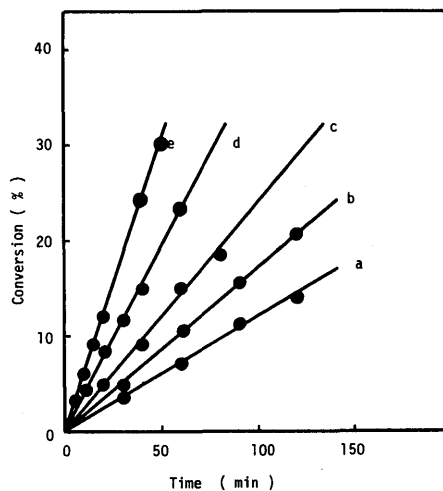


Fig.7 Time-conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMA at 60°C, [AN] = 4.56 mol/l. [AIBN]: a, b, c, d, and e are 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, and 0.04 mol/l.

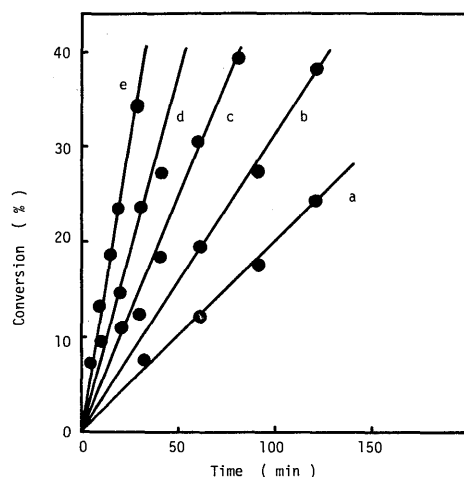


Fig. 8 Time-conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMSO at 60°C. $[AN] = 4.56 \text{ mol/l}$. $[AIBN]$; a, b, c, d, and e are 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, and 0.04 mol/l, respectively.

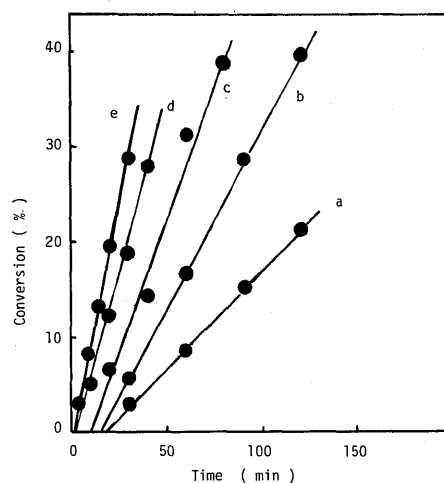


Fig. 9 Time-conversion curves for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in AA at 60°C, $[AN] = 4.56 \text{ mol/l}$. $[AIBN]$; a, b, c, d, and e are 0.0025, 0.005, 0.01, 0.02, and 0.04 mol/l.

Table 2 Kinetics data for the polymerization of acrylonitrile* initiated by AIBN in various solvents

Solvent	$[AIBN]$ (mol / l)	$R_p \times 10^4$ (mol / l · sec)	P_n
DMF	0.0025	0.629	12640
	0.005	1.21	11120
	0.01	1.87	10090
	0.02	2.83	8670
	0.04	4.03	—
DMA	0.0025	0.912	—
	0.005	1.32	10300
	0.01	1.82	9150
	0.02	2.94	8080
	0.04	4.56	6830
DMSO	0.0025	1.50	37880
	0.005	2.38	36100
	0.01	3.72	33470
	0.02	5.62	31530
	0.04	9.12	26560
AA	0.0025	1.34	73620
	0.005	2.42	56180
	0.01	3.57	45460
	0.02	4.67	40680
	0.04	6.08	32180

* $[AN] = 4.56 \text{ mol/l}$.

よびその結果生じた溶媒ラジカルの反応性に支配されることになる。したがって、DMSOの場合、 R_p が大きくモノマー次数が小さいのはDMSOは生長ラジカルとの反応性が低いためである。また、DMFおよびDMAはラジカルとの反応性が高く、連鎖移動で生じる溶媒ラジカルが不活性なため、 R_p は低下したものと考えられる。このことは、不活性溶媒ベンゼンを加えたDMF中でのアクリロニトリルの均一重合ではDMF中の場合よりモノマー次数が低くなっていることから支持される。

3.2 R_p におよぼす仕込みAIBN濃度の影響

つぎにAIBNを開始剤とするアクリロニトリルのラジカル重合におよぼす仕込みAIBN濃度の影響をみるために、アクリロニトリル濃度を4.56 mol/lと一定にして、AIBN濃度を0.0025~0.04 mol/lと変化させ、アクリロニトリルの重合をおこなった。用いた溶媒はDMF, DMA, DMSO, およびAAであり、それぞれの場合の時間-変化率曲線をFigs. 6, 7, 8, および9に示す。

各直線の勾配から得た R_p と重合時間 30 min で得られたポリアクリロニトリルの重合度をTable 2 にまとめる。

Table 2 から仕込みAIBN濃度と R_p の両対数をFig. 10 にプロットした。

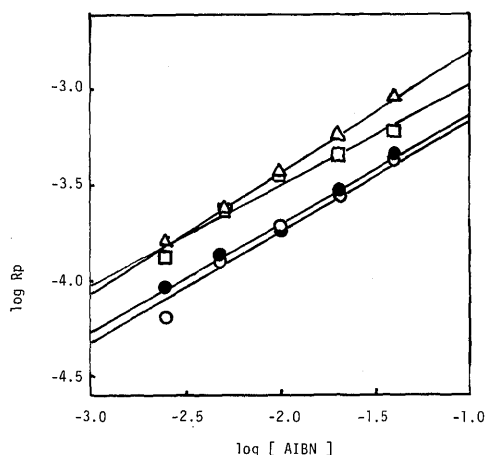


Fig. 10 Relationship between $\log R_p$ and $\log [AIBN]$ for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in various solvents at 60°C.

○: DMF, ●: DMA, △: DMSO, □: AA.

Fig. 10 の各直線の勾配から R_p におよぼすAIBN濃度の次数はDMF, DMA, DMSO, およびAAについて、それぞれ0.5, 0.58, 0.64, および0.54であった。これらのことからAIBNを開始剤とするアクリロニトリルの重合においては開始剤の次数もラジカル重合の理論式からずれているが、0.5次より高いので、Bamfordら⁽¹¹⁾のいう開始剤ラジカルによる停止は無視できる。さらにDMSOおよびAA中の R_p はDMFおよびDMA中のそれより大きいことは、前述のように、DMSOやAAでは連鎖移動反応が極めて起りにくいことを示している。

3.3 開始剤への連鎖移動

重合系において、AIBNはほとんど連鎖移動反応を受けないことが知られているが、極性非プロトン溶媒中でもこのことを確認するために、Tobolskyの式⁽¹⁸⁾を

$$\frac{1}{P_n} = C_{AN} + C_{AIBN} \frac{[AIBN]}{[AN]} + C_s \frac{[S]}{[AN]} + AR_p$$

用いて、AIBNへの連鎖移動定数 C_{AIBN} を求めた。ここに、 C_{AN} および C_s はモノマーおよび溶媒への連鎖移動定数である。

Table 2 のデーターから $1/P_n$ と R_p の関係をFig. 11 に示す。

Fig. 11 の各プロットはよい直線関係を示し、それ

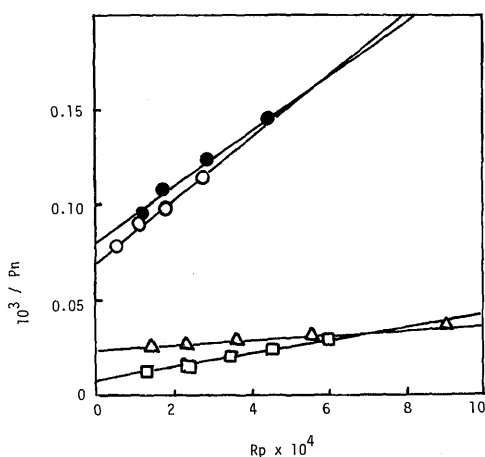


Fig. 11 Relationship between $1/P_n$ and R_p for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in various solvents at 60°C. ○: DMF, ●: DMA, △: DMSO, □: AA.

ぞれの直線の勾配から求めた A-ファクター (k_t/k_p^2 [M]²) は DMF, DMA, DMSO, および AA についてそれぞれ 0.163, 0.149, 0.140, および 0.134 であった。これら A-値から DMF 中では停止反応速度が最も大きいことがわかる。さらに DMF および DMA を溶媒とした場合は DMSO, AA の場合より得られたポリアクリロニトリルの重合度は低い。これはホルムアミド系溶媒中では激しく連鎖停止が起っているためである。

つぎに, $(1/P_n) - A R_p$ と $[AIBN]/[AN]$ の関係を Fig. 12 にプロットした。

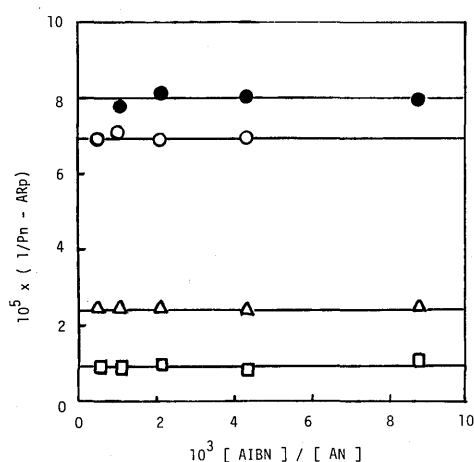


Fig. 12 Relationship between $(1/P_n - AR_p)$ and $[AIBN]/[AN]$ for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in various solvents at 60°C. ○: DMF, ●: DMA, △: DMSO, □: AA.

いずれの溶媒を用いた場合も勾配が 0 であったことから, 溶媒の種類にかかわらず $C_{AIBN} = 0$ であることがわかった。

3.4 溶媒への連鎖移動

つぎに, AIBN を開始剤とするアクリロニトリルの均一ラジカル重合における極性非プロトン溶媒への連鎖移動の程度を知るために, Thomas らの式¹⁴⁾

$$\frac{1}{P_n} = \text{const.} [AIBN]^{0.5} + C_s \frac{[S]}{[AN]}$$

を用いて重合溶媒への連鎖移動定数 C_s を求めた。結果を Fig. 13 に示す。

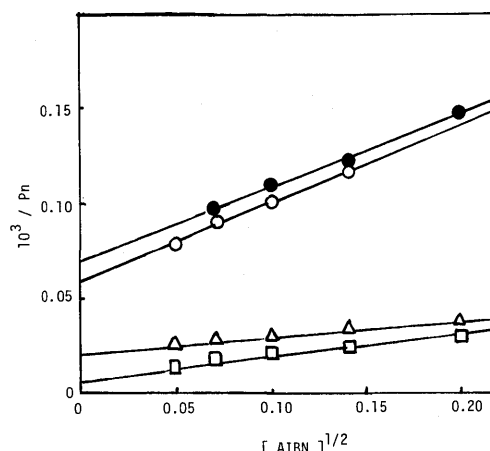


Fig. 13 Relationship between $1/P_n$ and $[AIBN]^{1/2}$ for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in various solvents at 60°C. ○: DMF, ●: DMA, △: DMSO, □: AA.

各直線の切片から求めた C_s は C_{DMF} , C_{DMA} , C_{DMSO} , および C_{AA} についてそれぞれ 2.97, 4.21, 1.03, および 0.492×10^{-5} であった。これより, DMF, DMA は大きな連鎖移動反応を生起する溶媒であり, AIBN を開始剤とするアクリロニトリルの重合において, R_p におよぼすモノマー濃度の次数が 1 より大きい主要因は溶媒への連鎖移動であることがわかる。

3.5 アクリロニトリルへの連鎖移動

アクリロニトリルへの連鎖移動定数 C_{AN} は式 (2), (3) および Fig. 12 における切片から算術的に求めた。 C_{AN} は DMF, DMA, DMSO, および AA について, それぞれ 0.0102, 0.0097, 0.0023, および 0.0015 であった。これは DMF および DMA においては溶媒間の相互作用が大きく, モノマーが溶媒のかごの中に多く存在していることを反映しているものと考えられる。

3.6 速度定数比 $k_p^2/2k_t$ の算出

AIBN におけるアクリロニトリルのラジカル重合における生長反応速度定数 k_p と停止反応速度定数 k_t の比 $k_p^2/2k_t$ におよぼす溶媒の影響をみるために, DPPH の添加効果を検討した。

アクリロニトリルと AIBN の濃度を 4.56 mol/l および 0.01 mol/l と一定にして, DPPH の濃度をホルムア

ミド溶媒の場合は $0 \sim 0.00045 \text{ mol/l}$, また DMSO, AA の場合は $0 \sim 0.0045 \text{ mol/l}$ に変化させ, 60°C で重合反応を試みたときの結果を Figs. 14~17 に示す。

Figs. 14~17 における禁止期間と仕込み DPPH 濃

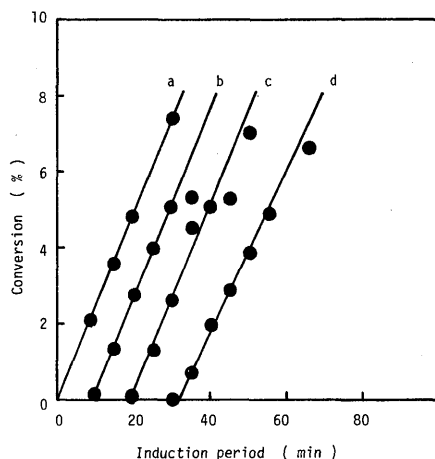


Fig. 14 Inhibition effect of DPPH for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMF at 60°C . $[\text{AN}] = 4.56 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$. $[\text{DPPH}]$; a, b, c, and d are 0, 1.5, 3, and $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, respectively.

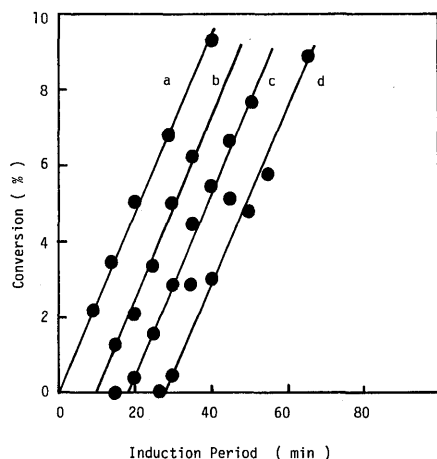


Fig. 15 Inhibition effect of DPPH for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMA at 60°C . $[\text{AN}] = 4.56 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$, $[\text{DPPH}]$; a, b, c, and d are 0, 1.5, 3, and $4.5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, respectively.

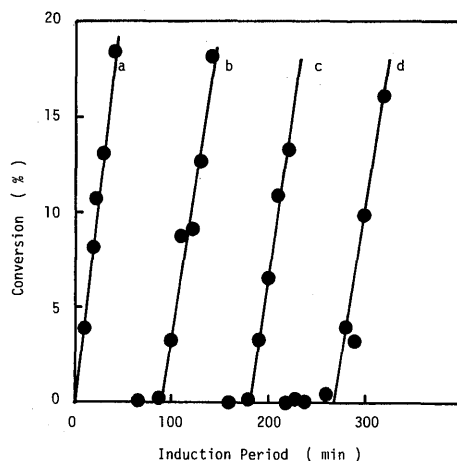


Fig. 16 Inhibition effect of DPPH for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in DMSO at 60°C . $[\text{AN}] = 4.56 \text{ mol/l}$, $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$. $[\text{DPPH}]$; a, b, c, and d are 0, 1.5, 3, and $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, respectively.

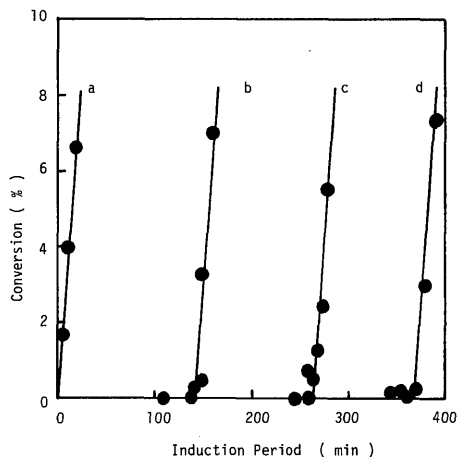


Fig. 17 Inhibition effect of DPPH for the polymerization of acrylonitrile (AN) initiated by AIBN in AA at 60°C . $[\text{AIBN}] = 0.01 \text{ mol/l}$, $[\text{AN}] = 4.56 \text{ mol/l}$. $[\text{DPPH}]$; a, b, c, and d are 0, 1.5, 3, and $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, respectively.

度の関係をそれぞれ Figs. 18~21 に示す。

Figs. 18~21 におけるプロットの直線の勾配から開始反応速度 (R_i) が得られる。 $k_p^2/2k_t$ は次式にしたがって得た。

$$\frac{k_p^2}{2k_t} = \frac{R_p^2}{R_i [\text{AN}]^2}$$

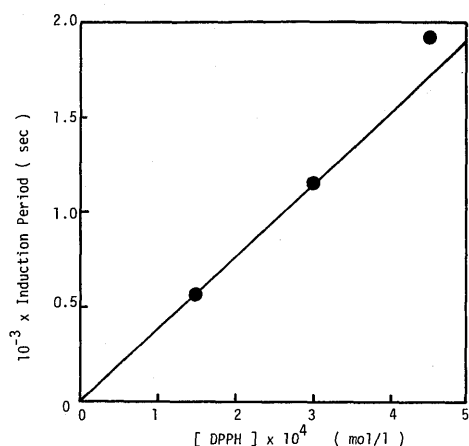


Fig.18 Relationship between $[DPPH]$ and induction period for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in DMF at 60°C .

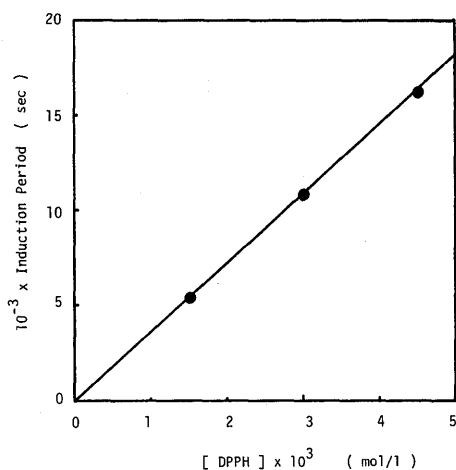


Fig.20 Relationship between $[DPPH]$ and induction period for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in DMSO at 60°C .

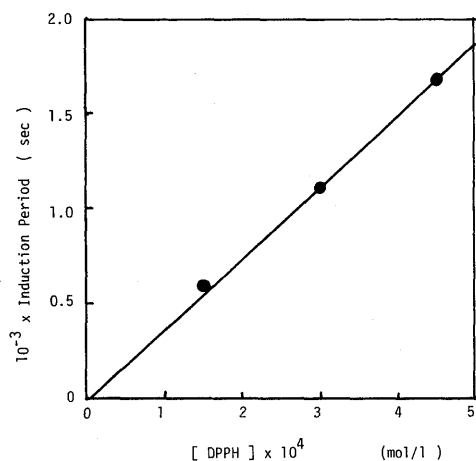


Fig.19 Relationship between $[DPPH]$ and induction period for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in DMA at 60°C .

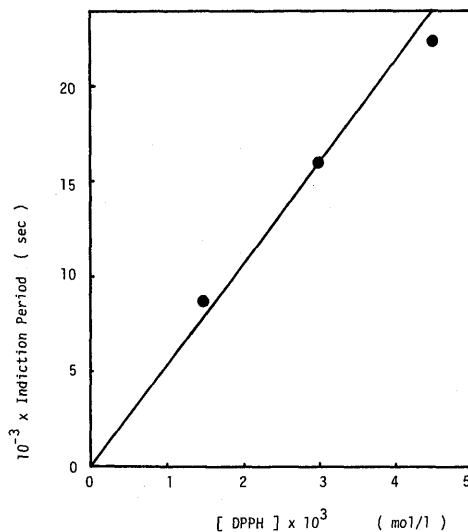


Fig.21 Relationship between $[DPPH]$ and induction period for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in AA at 60°C .

結果を Table 3 にまとめる。

なお、DMFおよびDMSOを溶媒としたときの $k_p^2/2k_t$ 値は 2.456×10^{-3} および $3.541 \times 10^{-3} \text{ l} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$ と報告されているが、^{19,20)}これらはいずれも回転セクター法で求めた数値である。

3.7 結 論

以上、本研究で得られた結果を Table 4 に一覧する。

Table 3 R_i and $k_p^2/2k_t$ for the polymerization of acrylonitrile initiated by AIBN in various solvents at 60°C

Solvent	[AIBN] (mol / l)	$R_p \times 10^4$ (mol / l · sec)	$R_i \times 10^7$ (mol / l · sec)	$(k_p^2/2k_t) \times 10^3$ (l · sec / mol)
DMF	0.01	1.87	2.62	6.42
DMA	0.01	1.82	2.67	5.96
DMSO	0.01	3.72	2.78	24.0
AA	0.01	3.57	1.91	32.2

Table 4 Reaction orders and chain-transfer constants.

Solvent	DMF	DMA	DMSO	AA	DMF/ Benzene
[AN] order	1.36 ± 0.07	1.36 ± 0.03	1.28	1.12	1.25
[AIBN] order	0.5	0.58	0.64	0.54	—
$R_p \times 10^4$	1.87	1.82	3.72	3.57	—
$R_i \times 10^7$	2.62	2.67	2.78	1.91	—
$(k_p^2/2k_t) \times 10^3$	6.42	5.96	24.0	32.2	—
$C_s \times 10^5$	2.97	4.21	1.03	0.492	—
$C_{AN} \times 10^5$	1.02	0.97	0.23	0.15	—
$C_{AIBN} \times 10^5$	0	0	0	0	—

AIBNを開始剤とするアクリロニトリルの均一重合において、 R_p におよぼすモノマー濃度の反応次数は、DMF=DMA>DMSO>AAであった。また、DMFに連鎖移動のほとんど起らない不活性溶媒として、ベンゼンを加えた溶媒系におけるモノマー次数は1.25とDMFのみの場合より低下した。 R_p はDMSO、AA中の場合がホルムアミド溶媒中より大きかった。これらの結果は C_s に対応させることにより説明できる。すなわちホルムアミド系では連鎖移動反応が激しく生じ、不活性な溶媒ラジカルが生成することにもとづく。 R_i がほぼ一定の値であり、 $k_p^2/2k_t$ 値がDMSOおよびAA中の方がホルムアミド中の場合より4倍以上となっていることもホルムアミド系溶媒中では生長ラジカルの溶媒への連鎖停止が大きいことを意味している。すなわち、溶媒への連鎖移動はホルムアミド系の場合に大きい。ポリアクリロニトリルラジカルは溶媒へ連鎖移動を起し、不活性な溶媒ラジカルを生じさせるために k_t が大きくなり、 R_p が低下する。さらに、動力学的

な考察¹⁴⁾から、アクリロニトリルの反応次数が大きくなることがわかる。また、アクリロニトリルへの連鎖移動はホルムアミド中の方が5倍以上大きく、DMSOやAAにくらべホルムアミド系は溶媒のかご効果を考慮する必要がある。

文 献

- 1) 三羽忠広, 「合成樹脂の化学」技報堂, 1972, p.135.
- 2) 星野敏雄, 依田直也訳, W.R. Sorenson, T. W. Campbell, 「高分子合成実験法」, 東京化学同人, 1970, p.149.
- 3) W. M. Thomas, *Fortscher. Hochpolym. Forsch.*, 2, 401 (1961)
- 4) 城内宏, 渡辺正元, 高化, 21, 37 (1964)
- 5) J. Ulbricht, *Faserforsch. u. Textiltech.*, 10, 115 (1959)

- 6) C. H. Bamford, E. F. T. White, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1860.
- 7) 泉善二, 高化, **26**, 293 (1969)
- 8) 城内宏, 渡辺正元, 高化, **22**, 557 (1965)
- 9) 北川日出次, 高化, **20**, 51 (1963)
- 10) 城内宏, 渡辺正元, 高化, **21**, 43 (1964)
- 11) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Trans. Faraday. Soc.*, **55**, 1451 (1959)
- 12) J. Ulbricht, *Faserforsch. u. Textiltech.*, **10**, 166 (1959)
- 13) P. F. Onyon, *Trans. Faraday. Soc.*, **52**, 80 (1956)
- 14) W. M. Thomas, E. H. Gleason, J. J. Pellon, *J. Polymn. Sci.*, **17**, 275 (1955)
- 15) 大津隆行, 木下雅悦, 「高分子合成の実験法」化学同人, 1975.
- 16) 有機合成化学協会編「溶剤ポケットブック」オーム社, 1976.
- 17) R. C. Houtz, *Text. Res. J.*, **20**, 786 (1950)
- 18) B. Baysal, A. V. Tobolsky, *J. Polym. Sci.*, **8**, 529 (1952)
- 19) C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston, *Proc. Roy. Soc., (London)* **A241**, 364 (1957)
- 20) E. F. T. White, M. J. Zissell, *J. Polymn. Sci.*, **A1**, 2189 (1963)